



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 37 773 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 319/00**  
B 01 J 29/04  
// (B 01 J 29/04,  
103:52)

②① Aktenzeichen: 101 37 773.8  
②② Anmeldetag: 2. 8. 2001  
②③ Offenlegungstag: 13. 2. 2003

DE 101 37 773 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

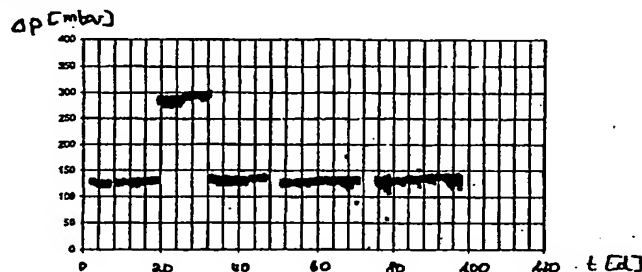
⑦④ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦② Erfinder:  
Brand, Alexandra, Dr., 64291 Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden durch Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, worin bei laufender Umsetzung Sauerstoff zugegeben wird.



DE 101 37 773 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden durch Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.
- 5 [0002] Alkylmercaptane und Dialkylsulfide, insbesondere Methylmercaptan und Dimethylsulfid, sind industriell wichtige Zwischenprodukte, z. B. für die Synthese von Alkansulfonsäuren. Des weiteren ist Methylmercaptan ein wichtiges Zwischenprodukt für die Synthese von Methionin sowie zur Herstellung von Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfon. Alkylmercaptane und Dialkylsulfide werden heute überwiegend durch die Umsetzung von Schwefelwasserstoff und einem Alkohol an einem Katalysator in der Gasphase hergestellt.
- 10 [0003] Das Reaktionsgasgemisch enthält üblicherweise neben dem gewünschten Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid und nicht umgesetzten Ausgangsstoffen weitere Nebenprodukte, z. B. Dialkylsulfid (falls Alkylmercaptan gewünscht ist), Dialkylether, Alkan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff. Diese Reaktionsprodukte und Nebenprodukte bilden kohlenstoff- und schwefelhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator, die die Eigenschaften des Katalysators, insbesondere die Aktivität und Selektivität beeinflussen. Mit zunehmender Standzeit des Katalysators nehmen die Ablagerungen zu. Das führt dazu, dass der Differenzdruck in einem Rohrreaktor zwischen dem Anfang des Rohres und dem Ende mit zunehmender Standzeit ansteigt. Somit ist aufgrund der Ablagerungen bereits nach relativ kurzen Standzeiten eine Regenerierung oder ein Austausch des Katalysators erforderlich, um einen Aktivitäts- bzw. Selektivitätsverlust des Katalysators und den Einsatz von Verdichtern mit unrentabel hoher Verdichterkapazität zu vermeiden.
- 15 [0004] US 2,685,605 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylmercaptan durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Methanol an einem Katalysator, bevorzugt an einem Thorium/Bimsstein-Katalysator, wobei zusammen mit dem Schwefelwasserstoff und dem Methanol geringe Mengen Wasser in den Reaktor eingeleitet werden. Die Wasserzugabe soll zur Erhöhung der Selektivität sowie zur Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators dienen. Es wird angenommen, dass die Selektivitätserhöhung durch verschiedene, durch die Wasserzugabe verursachte, Gleichgewichtsreaktionen auf der Katalysatoroberfläche hervorgerufen wird.
- 20 [0005] US 2,647,151 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Alkohol an einem Katalysator, bevorzugt an einem Thorium/Bimsstein-Katalysator, worin die Bildung der gewünschten Alkylmercaptane durch Unterdrückung der Bildung von als Nebenprodukten gebildeten organischen Sulfiden erhöht werden soll. Diese Selektivitätserhöhung wird gemäß US 2,647,151 dadurch erreicht, dass geringe Mengen Wasserstoff in den Reaktor geleitet werden.
- 25 [0006] US 2,592,646 betrifft ein Verfahren zu Regenerierung eines Katalysators, bevorzugt eines Thoriumkatalysators auf Bimsstein, aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder Aktivkohle als Trägermaterial, zur Synthese von Methylmercaptan aus Methanol und Schwefelwasserstoff, der auf Grund des Einsatzes in der Synthese von Methylmercaptan kohlenstoffhaltige und andere Ablagerungen aufweist. Diese Regenerierung erfolgt durch Abbrennen der Ablagerungen in einer oxidierenden Atmosphäre und anschließende Behandlung des Katalysators mit einer Methanoldampf enthaltenden Atmosphäre.
- 30 [0007] Wie aus dem Stand der Technik deutlich wird, sind verschiedene Verfahren – neben zahlreichen Verfahren, die verschiedene oder auf verschiedene Weise hergestellte Katalysatoren einsetzen – bekannt, die die Eigenschaften von zur Alkylmercaptansynthese eingesetzten Katalysatoren verbessern. Dabei wird sowohl die Zugabe von Wasser als auch die Zugabe von Wasserstoff, sowie ein Regenerierungsschritt, der die Verbrennung von auf dem Katalysator gebildeten Verunreinigungen umfasst, vorgeschlagen.
- 35 [0008] Dennoch sind die in der Alkylmercaptansynthese und in der Dialkylsulfidsynthese eingesetzten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen weiter verbesserungswürdig.
- [0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden an einem Katalysator, das lange Standzeiten des Katalysators ermöglicht, ohne dass eine wesentliche Verschlechterung der Aktivität und Selektivität des Katalysators auftritt und worin – bei einer
- 40 Durchführung des Verfahrens im Rohrreaktor – der Anstieg des Differenzdrucks zwischen dem Rohranfang und dem Rohrende auch nach langen Standzeiten des Katalysators gering ist. Dabei ist unter (Rohr-)Anfang der Raum des Rohrreaktors zu verstehen, den der Reaktorfeed durchläuft, bevor er auf den Katalysator trifft und unter Ende des Rohrreaktors (Rohrende) der Raum, den das Reaktionsgemisch nach Durchlauf durch den Katalysator durchläuft.
- [0010] Die Lösung der Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden durch Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators.
- 50 [0011] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, dass bei laufender Umsetzung Sauerstoff zugegeben wird.
- [0012] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass durch die Sauerstoffzugabe störende Ablagerungen auf dem Katalysator verringert werden. Es erfolgt somit eine Regenerierung des Katalysators während des Verfahrens. Dadurch wird ein zusätzlicher Regenerierungsschritt (batchweise Regenerierung) vermieden, der ein Abstellen des Reaktors und somit einen Produktionsausfall zur Folge hätte.
- 55 [0013] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit eine Verbesserung der Katalysatoreigenschaften, insbesondere eine Verlängerung der Standzeiten des eingesetzten Katalysators ohne Verschlechterung der weiteren Eigenschaften (z. B. der Selektivität), durch die Zugabe von Sauerstoff erreicht.
- 60 [0014] Zwar ist in US 2,592,646 eine Regenerierung eines zur Alkylmercaptansynthese geeigneten Katalysators durch Abbrennen von Ablagerungen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre offenbart, jedoch erfolgt diese Regenerierung batchweise, also in Abwesenheit der Reaktionsmischung. Dieses Dokument betrifft somit nicht die in der vorliegenden Erfindung auftretende Problematik. Die bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Alkohol vorliegenden Verbindungen sind zum großen Teil reduzierte Verbindungen. So kann der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zugegebene Sauerstoff – im Fall der Herstellung von Methylmercaptan bzw. Dimethylsulfid – mit Methanol zu Formaldehyd reagieren. Gemäß Weissermel-Arpe, Industrielle org. Chemie, 5. Auflage 1998, S. 42 Wiley-VCH erfolgt die Umsetzung von Methanol mit Sauerstoff bei Temperaturen von 350 bis 450°C an oxidischen Katalysatoren. Des weiteren ist auch eine Reaktion des zugegebenen Sauerstoffs mit dem zweiten Edukt, Schwefelwasserstoff, denkbar. Gemäß Büchel, Indu-
- 65

strielle anorg. Chemie, 1999, S. 109 Wiley-VCH wird im Claus-Prozess Schwefelwasserstoff mit unterstöchiometrischen Mengen Sauerstoff bei Temperaturen von  $> 350^{\circ}\text{C}$  mit und ohne Katalysator zu Schwefel umgesetzt. Demnach war zu erwarten, dass der zugegebene Sauerstoff entweder keinen Einfluß (durch Verbrauch in den oben genannten Reaktionen) oder sogar einen schädlichen Einfluß (durch die in den oben genannten Reaktionen gebildeten Nebenprodukte) hat.

[0015] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann jedoch weder die Bildung von wesentlichen Mengen Formaldehyd noch eine Aufschwefelung festgestellt werden. Der zugegebene Sauerstoff reagiert unter den erfindungsgemäßen Bedingungen selektiv mit den auf der Katalysatoroberfläche gebildeten kohlenstoff und schwefelhaltigen Ablagerungen.

[0016] Der Sauerstoff kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf beliebige Weise zugegeben werden. Dabei ist eine kontinuierliche Zugabe oder eine portionsweise Zugabe möglich. Die Zeitabstände bei einer portionsweisen Zugabe sind dabei abhängig vom Reaktionsvolumen und insbesondere von der Katalysatorbelastung. Es ist möglich, den Sauerstoff über eine separate Leitung in den Reaktor zu führen. Bevorzugt wird der Sauerstoff dem Reaktorfeed (enthaltend Schwefelwasserstoff und Alkohol) zugegeben, d. h., der Sauerstoff wird gemeinsam mit den Edukten, Schwefelwasserstoff und Alkohol, gemischt, und diese Mischung wird dem Reaktor zugeführt. Bei den Edukten kann es sich sowohl um frisch zugegebenen Schwefelwasserstoff und Alkohol als auch um recycelten Schwefelwasserstoff und Alkohol oder ein Gemisch aus beidem handeln. Es ist auch möglich, dass nur eines der beiden Edukte, Schwefelwasserstoff oder Alkohol, recycelt wird und dem Reaktor, gegebenenfalls nach Zugabe von zusätzlichem frischen Edukt, zugeführt wird und das zweite Edukt ausschließlich frisch zugegeben wird.

[0017] Die Sauerstoffkonzentration beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen  $< 2,5$  Gew.-% bezogen auf die Menge des Reaktorfeeds und liegt somit weit unterhalb der Explosionsgrenzen. Bevorzugt beträgt die Sauerstoffkonzentration 10 ppm bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 ppm bis 500 ppm.

[0018] Der Sauerstoff kann dem Reaktor in verschiedener Form zugeführt werden. Es ist möglich, reinen Sauerstoff einzusetzen, gegebenenfalls im Gemisch mit Inertgas. Bevorzugt wird der Sauerstoff in dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch in Form von Luft zugesetzt.

[0019] Der Reaktorfeed kann neben Schwefelwasserstoff, Alkohol und Sauerstoff des weiteren ein Inertgas oder eine Mischung von Inertgasen enthalten. Im allgemeinen enthält der Reaktorfeed 0 bis 30 mol, bevorzugt 5 bis 30 mol Inertgas pro mol Alkohol. Geeignete Inertgase sind z. B. Stickstoff, Methan, Ethan, Propan, Butan und/oder Kohlendioxid.

[0020] In dem erfindungsgemäßen Verfahren können grundsätzlich alle zur Synthese von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden aus Schwefelwasserstoff und Alkoholen geeigneten Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z. B. in US 2,874,129 (Metalloxide des Thoriums, Zircons, Titans, Vanadiums, Wolframs, Molybdäns oder Chroms auf einem porösen Träger, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Bimsstein), EP-A 0 749 961 (Alkalicarbonat auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), EP-A 1 005 906 (Katalysator auf der Basis von Zirconoxid, dotiert mit Magnesium oder Erdalkalimetallen), EP-A 0 038 540 (Zeolith-Katalysator mit reduzierter Menge an Alkalimetallkationen), EP-A 0 564 706 (Katalysator aus amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel bzw. aus auf einem aluminiumhaltigen Material aufgebrachtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel), US 2,822,401 (aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), US 2,820,062 (aktives  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 1,5 bis 15 Gew.-% Kaliumwolframat als Promotor), DE 196 39 584 (aktives  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 15 bis 40 Gew.-% Cäsiumwolframat als Promotor) und in US 5,874,630 (chi eta rho  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 0 bis 20 Gew.-% einer Übergangsmetallverbindung und 0,1 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbicarbonats, -carbonats, -oxids oder -hydroxids) offenbart.

[0021] Bevorzugt werden Katalysatoren auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , besonders bevorzugt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , eingesetzt, das gegebenenfalls mit Promotoren dotiert ist. Geeignete Promotoren sind Übergangsmetallverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , Phosphowolframat, Phosphomolybdat und Silicowolframat. Der Anteil des Promotors beträgt im allgemeinen 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators. In der Alkylmercaptansynthese wird besonders bevorzugt als Katalysator  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt, das mit  $\text{K}_2\text{WO}_4$  als Promotor dotiert ist.

[0022] Die WHSV (Weight hourly space velocity = Gewichte Edukte / Gewicht Katalysator pro Rohr) beträgt im allgemeinen 0,1 bis  $10\text{ h}^{-1}$ , bevorzugt 0,1 bis  $5\text{ h}^{-1}$ , besonders bevorzugt 0,5 bis  $2\text{ h}^{-1}$ .

[0023] Die Herstellung des Katalysators erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie sie z. B. in den oben genannten Dokumenten, die geeignete Katalysatoren offenbaren, aufgeführt sind.

[0024] Grundsätzlich können in dem erfindungsgemäßen Verfahren beliebige Alkohole eingesetzt werden. Bevorzugt sind primäre Alkohole der allgemeinen Formel ROH, worin R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Kohlenstoffkette des Rests R Atome ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel und Silizium enthalten kann. Bevorzugt ist R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der keine Heteroatome aufweist. Ganz besonders bevorzugt weist der aliphatische Rest R1 bis 3 Kohlenstoffatome auf, d. h., ganz besonders bevorzugt wird ein Alkohol ausgewählt aus Methanol, Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Alkohol Methanol eingesetzt, so dass als Produkt Methylmercaptan bzw. Dimethylsulfid gebildet wird.

[0025] Das molare Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Alkohol beträgt bei der Alkylmercaptansynthese im allgemeinen 1 zu 1 bis 10 zu 1, bevorzugt 1 zu 1 bis 3 zu 1, ganz besonders bevorzugt 1 zu 1 bis 1,5 zu 1. Dabei sind in den angegebenen molaren Verhältnissen sowohl die Anteile von frisch zugegebenem Schwefelwasserstoff und Alkohol als auch die Anteile von recyceltem Schwefelwasserstoff und Alkohol enthalten.

[0026] Bei der Dialkylsulfidsynthese wird im allgemeinen ein molarer Überschuß an Alkohol im Verhältnis zum Schwefelwasserstoff eingesetzt. Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Alkohol bei der Dialkylsulfidsynthese 1 zu 1,2 bis 1 zu 10, besonders bevorzugt 1 zu 1,5 bis 1 zu 3. Dabei sind in den angegebenen molaren Verhältnissen sowohl die Anteile von frisch zugegebenem Schwefelwasserstoff und Alkohol als auch die Anteile von recyceltem Schwefelwasserstoff und Alkohol enthalten.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Alkoholen an einem Katalysator wird im allgemeinen als Gasphasenreaktion durchgeführt. Im allgemeinen werden der Alkohol und Schwefelwasserstoff auf eine Temperatur geheizt, die hoch genug

ist, dass sowohl der Alkohol als auch das gewünschte Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid in der Dampfphase vorliegen. Dabei darf die Temperatur nicht so hoch gewählt werden, dass eine Zersetzung des Alkylmercaptans und/oder Dialkylsulfids eintritt. Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen zwischen 250 und 500°C, bevorzugt zwischen 300 und 450°C durchgeführt. Die genaue Reaktionstemperatur ist unter anderem abhängig vom gewünschten Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid, dem Reaktionsdruck und dem eingesetzten Katalysator

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck von 1 bis 25 bar durchgeführt. Dabei ist es wichtig, dass der Druck nicht so hoch gewählt wird, dass der Reaktorfeed bzw. das gewünschte Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid kondensieren. Bevorzugt beträgt der Druck in dem erfindungsgemäßen Verfahren 1 bis 10 bar. Der genaue Reaktionsdruck ist unter anderem abhängig von dem gewünschten Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid, von der Reaktionstemperatur und von dem Differenzdruck der Katalysatorschüttung.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen kontinuierlich durchgeführt. Die Aufarbeitung des erhaltenen Alkylmercaptans und/oder Dialkylsulfids erfolgt dabei nach dem Fachmann bekannten Methoden.

[0030] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid kann überall verwendet werden, wo der Einsatz von Alkylmercaptan und/oder Dialkylsulfid erwünscht ist. Bevorzugt wird das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Alkylmercaptan zur Herstellung von Alkansulfonsäuren verwendet. Besonders bevorzugt wird ein mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellter "Roh-Mercaptan-Strom", d. h. ein nicht durch Extraktion oder Destillation gereinigter Mercaptan-Strom, der nicht-abreagierten Schwefelwasserstoff, Wasser und als Nebenkomponenten Dialkylsulfid, geringe Mengen Alkohol und Dialkylether enthalten kann, zur Herstellung von Dialkyldisulfiden nach einem in DE 198 54 427 offenbarten Verfahren eingesetzt. Die Dialkyldisulfide können zur Herstellung von Alkansulfonsäuren verwendet werden.

[0031] Der Umsatz beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 60 bis 100%, bevorzugt 85 bis 100%, bezogen auf die Menge der im molaren Unterschuss eingesetzten Komponente (also bezogen auf den Alkohol in der Alkylmercaptansynthese und bezogen auf Schwefelwasserstoff in der Dialkylsulfidsynthese). Die Alkylmercaptan-Selektivität bzw. Dialkylsulfid-Selektivität der Umsetzung beträgt im allgemeinen 40 bis 100%, bevorzugt 65 bis 100%. Es zeigt sich somit, dass die erfindungsgemäße Zugabe von Sauerstoff zum Reaktorfeed keinen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften des Katalysators – im Hinblick auf den erreichten Umsatz und die erreichte Selektivität – hat.

[0032] Die erfindungsgemäße Zugabe von Sauerstoff hat jedoch einen Einfluß auf die Bildung von Ablagerungen, die wesentlich verringert werden kann.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden wird im allgemeinen in einem Rohrreaktor durchgeführt. In solchen Rohrreaktoren machen sich die Ablagerungen auf dem Katalysator nicht nur durch eine Veränderung der Katalysatoreigenschaften bemerkbar, sondern auch durch eine Erhöhung der Druckdifferenz im Reaktor zwischen dem Anfang des Rohrreaktors und dessen Ende. Das heißt, mit zunehmender Standzeit des Katalysators steigt die Druckdifferenz an, wie in dem beigefügten Vergleichsbeispiel 1 zu erkennen ist. Somit muß die Verdichterleistung mit zunehmender Standzeit des Katalysators erhöht werden, um einen Durchfluß des Reaktorfeeds durch den Katalysator und somit eine Umsetzung am Katalysator zu ermöglichen. Wenn eine Erhöhung der Verdichterleistung aufgrund von zu hohen Druckdifferenzen unrentabel wird, muß der Katalysator regeneriert werden, wie es z. B. in US 2,592,646 beschrieben ist. Dazu ist ein Abstellen des Reaktors erforderlich, was zu einem unerwünschten Produktionsausfall führt.

[0034] Durch die erfindungsgemäße Zugabe von Sauerstoff zu dem Reaktorfeed wird die Bildung von Ablagerungen auf dem Katalysator wesentlich verringert. Das führt dazu, dass der Anstieg der Druckdifferenz zwischen dem Anfang des Rohrreaktors und dem Ende auch bei zunehmenden Katalysatorstandzeiten gering ist bzw. kein Anstieg zu beobachten ist.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich daher bevorzugt dadurch aus, dass der Differenzdruck zwischen Rohranfang und Rohrende in dem Rohrreaktor nach 100 Tagen ohne zwischenzeitliche Regenerierung des Katalysators in einem gesonderten Schritt gegenüber dem Differenzdruck beim Anfahren der Umsetzung im allgemeinen um < 2000 mbar, bevorzugt um < 500 mbar, besonders bevorzugt um < 50 mbar ansteigt.

[0036] Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingestellte absolute Differenzdruck ist abhängig von der Katalysatorbelastung. Die WHSV beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 0,1 bis 10 h<sup>-1</sup>, bevorzugt 0,1 bis 5 h<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 h<sup>-1</sup>.

[0037] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

#### Beispiel 1

[0038] In einen Methylmercaptanreaktor ausgerüstet mit einem 14 Gew.-% K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator werden bei 380 bis 400°C Methanol und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das molare Schwefelwasserstoff zu Methanol Verhältnis beträgt im Versuchszeitraum zwischen 1,05 und 1,5. Ferner werden in den Reaktor 150 ppm/h Sauerstoff (in Form von Luft) kontinuierlich eingeleitet. Am 60. Tag wird die Luftdosierung abgeschaltet. Das Diagramm in Fig. 1 zeigt den Differenzdruck zwischen dem Anfang des eingesetzten Rohrreaktors und dem Ende ( $\Delta p$  in mbar) in Abhängigkeit von der Standzeit des Katalysators (t (Zeit) in d (Tagen)) über 100 Tage. Die Belastung des Katalysators (WHSV) beträgt in Beispiel 10,6 h<sup>-1</sup>. Zwischenzeitlich – vom 20. bis 32. Tag – wird der Reaktor mit der doppelten Belastung des Katalysators betrieben.

#### Vergleichsbeispiel 2

[0039] Das Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch ohne Zugabe von Sauerstoff. In diesem Beispiel wurde der Reaktor zwischen dem 6. und 13. Tag mit der doppelten Belastung des Katalysators betrieben. Das Diagramm in Fig. 2 zeigt den Differenzdruck zwischen dem Anfang des eingesetzten Rohrreaktors und dem Ende ( $\Delta p$  in mbar) in Abhängigkeit von der Standzeit des Katalysators (t (Zeit) in d (Tagen)) über 100 Tage.

# DE 101 37 773 A 1

[0040] In den Fig. 1 und 2 (Fig. 1 und Fig. 2) ist jeweils auf der Abszisse die Zeit (t) in Tagen (d) und auf der Ordinate der Differenzdruck ( $\Delta p$ ) in mbar zwischen dem Anfang und dem Ende des Rohrreaktors dargestellt.

[0041] Wie den Diagrammen in Fig. 1 und 2 zu entnehmen ist, findet – bei konstanter Belastung des Katalysators – in dem erfindungsgemäßen Verfahren über einen Zeitraum von 100 Tagen keine Erhöhung des Differenzdrucks statt (Fig. 1), während der Differenzdruck im Vergleichsbeispiel im Versuchszeitraum von 100 Tagen stark ansteigt.

[0042] In der folgenden Tabelle 1 sind die MeOH-Umsätze [%] und die MeSH-Selektivität [%] in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 dargestellt.

Tabelle 1

	MeOH Umsatz [%]	Selektivität MeSH [%]
Beispiel 1	95%	76%
Vergleichsbeispiel 2	95%	73%

[0043] Aus Tabelle 1 ergibt sich, dass die erfindungsgemäße Sauerstoffzugabe keinen Einfluss auf den MeOH-Umsatz und die MeSH-Selektivität hat. Es zeigt sich, dass die MeSH-Selektivität in Beispiel 1 sogar besser ist als in Vergleichsbeispiel 2. Somit wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Standzeit des Katalysators verlängert, wobei keine Verschlechterung der anderen wesentlichen Verfahrensparameter (MeOH-Umsatz und MeSH-Selektivität) auftritt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylmercaptanen und/oder Dialkylsulfiden durch Umsetzung von Alkoholen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei laufender Umsetzung Sauerstoff zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff dem Reaktorfeed zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Sauerstoffkonzentration < 2,5 Gew.-% bezogen auf die Menge des Reaktorfeeds beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt wird, das mit  $\text{K}_2\text{WO}_4$  als Promotor dotiert sein kann.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol Methanol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung von Alkylmercaptanen Schwefelwasserstoff und der Alkohol in einem molaren Verhältnis von 1 zu 1 bis 10 zu 1, bevorzugt von 1 zu 1 bis 3 zu 1 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung von Dialkylsulfiden das molare Verhältnis von Schwefelwasserstoff zu Alkohol 1 zu 1,2 bis 1 zu 10, besonders bevorzugt 1 zu 1,5 bis 1 zu 3 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 250 bis 500°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Drucken von 1 bis 25 bar durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Differenzdruck zwischen Rohranfang und Rohrende in dem Rohrreaktor nach 100 Tagen ohne zwischenzeitliche Regenerierung des Katalysators in einem gesonderten Schritt gegenüber dem Differenzdruck beim Anfahren der Umsetzung um < 2000 mbar ansteigt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

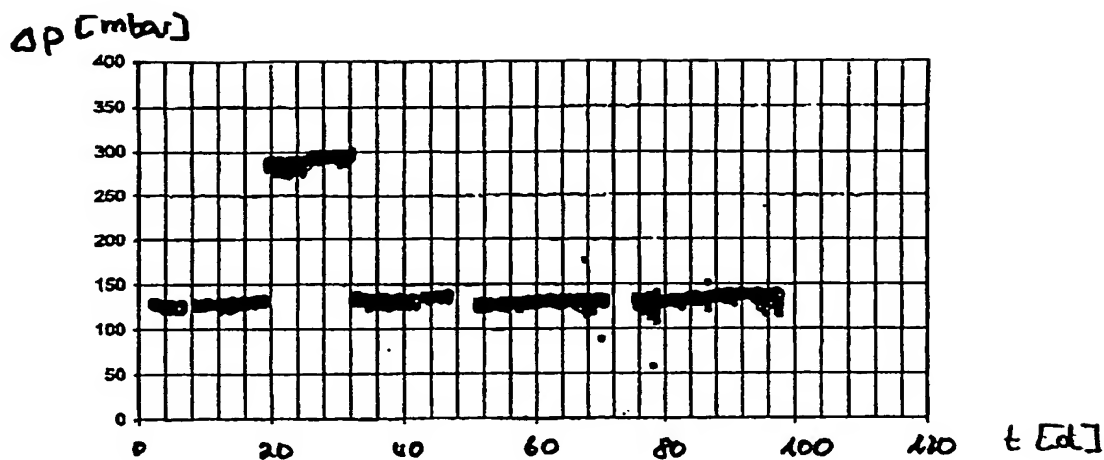


Fig. 1.

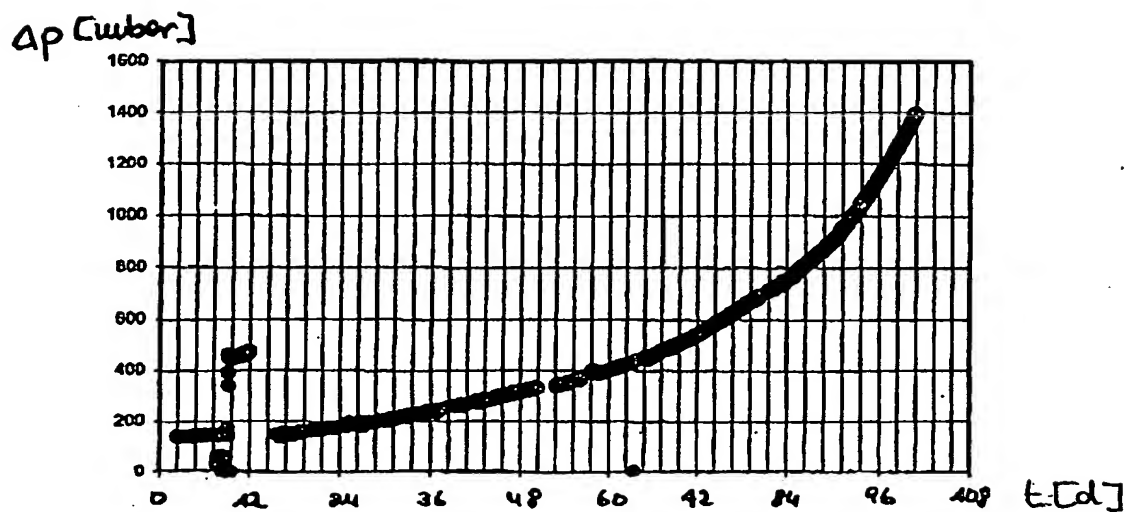


Fig 2.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**